

HgS 및 HgS : Co 결정과 박막의 광학적 특성

박복남 · 방태환 · 김종룡 · 장우선 · 최성휴

조선대학교 자연과학대학 물리학과
(1996년 6월 5일 접수)

Optical Properties of HgS and HgS:Co Crystals and Films

Bok-Nam Park, Tae-Whan Bang, Jong-Ryong Kim, Woo-Sun Jang,
and Sung-Hyu Choe

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759
(Received June 5, 1996)

요 약 - 서냉법과 용액성장법으로 HgS 및 HgS:Co 결정과 박막을 성장시켜서 결정구조를 조사하고, 광흡수를 측정했다. 이들 결정 및 박막은 육방정계 구조로써 HgS 및 HgS:Co결정의 격자상수는 각각 $a_0 = 4.155 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.505 \text{ \AA}$ 과 $a_0 = 4.148 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.487 \text{ \AA}$ 이었다. 또한, HgS 및 HgS박막에 대한 격자상수는 각각 $a_0 = 4.140 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.462 \text{ \AA}$ 와 $a_0 = 4.135 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.422 \text{ \AA}$ 으로 주어졌다. 293 K에서 측정된 광학적 에너지 간격은 HgS 및 HgS:Co 결정이 2.040 eV, 1.900 eV 이고, HgS 및 HgS:Co 박막은 2.440, 1.940 eV 로 각각 주어졌다.

Abstracts - HgS and HgS:Co crystals and films grown by the slow cooling and the chemical bath deposition method were used to measure their crystal structure and their optical absorption spectra. HgS and HgS:Co crystals are hexagonal structure with the lattice constant $a_0 = 4.155 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.505 \text{ \AA}$ for HgS and $a_0 = 4.148 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.487 \text{ \AA}$ for HgS:Co. HgS and HgS:Co films are also hexagonal structure with the lattice constant $a_0 = 4.140 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.462 \text{ \AA}$ for HgS and $a_0 = 4.135 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.422 \text{ \AA}$ for HgS:Co, respectively. The optical energy gap of these crystals are given as 2.040 eV for HgS and 1.900 eV for HgS:Co, and the optical energy gap of these films were 2.440 eV for HgS and 1.940 eV for HgS:Co at room temperature, respectively.

1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체의 하나인 HgS는 육방정계 구조를 갖는 α -HgS(cinnabar)와 입방정계 구조를 갖는 β -HgS(metacinnabar)의 두 종류가 존재하며, α -HgS는 344°C 이상에서는 β -HgS로 변화한다[1]. α -HgS는 상온에서 붉은색으로 광학적 에너지 간격이 2.10 eV이며[2], 가시광선에서 근적외선 영역까지 광전감도가 높기 때문에 optoelectronic 및 acousto-optical device에 응용성이 기대되는 물질이다.

α -HgS 결정 및 박막에 대한 연구는 결정성장과 구조적 특성[3, 4], 전기적 특성[5, 6], 광학적 특성[7, 8], band 구조에 대한 연구[9, 10] 등이 보고되고 있으나,

용액성장법으로 성장시킨 HgS 박막의 물성에 관한 연구는 Gadave[11]등의 연구보고를 제외하고는 거의 연구된 바 없다. 또한 3d 전이원소를 불순물로 첨가하였을 때 나타나는 전기적, 광학적 특성에 대한 연구는 Choe[12] 등의 연구를 제외하고는 아직까지 보고된 바 없다.

본 연구에서는 α -HgS내에 3d 불순물을 첨가했을 때 전기적, 광학적 특성을 규명하기 위한 연구의 하나로, cobalt를 불순물로 첨가하여 성장시킨 HgS:Co 결정과 박막에서 X-ray 회절무늬를 측정하여 결정구조와 격자상수를 구하고, 광흡수를 측정하여 광학적 에너지 간격을 환산하였으며, cobalt 불순물 첨가에 의한 광학적 에너지 간격의 감소현상을 규명하였다.

2. 실험 및 측정

2.1. HgS 및 HgS:Co 결정 및 박막 성장

측정용 HgS 및 HgS:Co 결정은 HgS(99.999%)와 CoS(99.9%)의 이원화합물 분말을 투명석영관내에 넣고 2×10^6 torr의 진공으로 봉입하여, 합성용 ampoule을 만들었다. 합성용 ampoule은 균일한 온도를 갖는 수평관상 전기로의 중앙에 장치하고 10°C/hr의 승온속도로 300°C까지 승온시킨 후, 급격한 유황증기증가로 인한 ampoule의 파괴를 막기 위하여 12시간 유지하여 합성이 이루어지도록 하였다. 이 온도에서 5°C/hr의 속도로 650°C까지 승온시킨 후 350시간을 유지하여 내부 합성물이 완전히 용융되도록 한 후, 5°C/hr의 속도로 서냉하여 성장 시켰다. 이 때 ampoule을 좌우로 1분당 7회전씩 회전하도록 하여 균일한 합성이 되도록 하였으며, HgS:Co 결정에 첨가된 cobalt 불순물은 2 mole%가 되도록 하였다. 성장된 결정으로 광흡수 측정용 시편을 만들어 광흡수를 측정하고, 광학적 에너지 간격을 환산하였으며, X-ray 회절무늬 시료는 결정 분말을 사용하였다.

박막 성장용 slide glass (corning)는 세척 용액속에 48시간 동안 담가 두었다가 꺼내어 중성세제와 증류수로 깨끗하게 세척하여 사용하였다. HgS 박막은 0.05M HgCl₂(99.9%) 30 ml와 0.1 M Na₂S₂O₃ 30 ml를 세척된 비이커에 넣고 균일한 농도가 되도록 교반기를 사용하여 잘 섞은 다음 준비된 slide glass를 혼합용액속에 넣고 증탕기의 온도가 5~50°C까지 일정하게 승온될 수 있도록 온도조절기를 조절하여 승온시킨 후 50°C에서 90분동안 유지시켜서 성장된 HgS 박막은 황적색이었다.

HgS:Co 박막은 0.05 M HgCl₂(99.9%) 수용액 30 ml와 0.1 M Na₂S₂O₃ 수용액 30 ml와 용적이 약 2 mol% 정도 되도록 CoCl₂ 수용액을 첨가하여 비이커에 넣고 교반기로 잘 섞은 다음 slide glass를 혼합용액속에 담가서 증탕기의 온도가 5~80°C까지 승온할 수 있도록 온도조절기를 조절하여 승온시킨 후 80°C에서 60분간 유지하여 성장시켰다. 이때 성장된 HgS:Co 박막은 검붉은색을 띠었다. 성장된 HgS 및 HgS:Co 박막을 전기로에 넣고 공기와의 반응을 막기 위해 아르곤 가스를 주입하여 350°C에서 30분간 열처리 하여 결정구조 및 광흡수 측정용 시료로 사용하였다.

HgS 및 HgS:Co 결정과 박막의 결정구조를 조사하기 위하여 X-ray diffractometer (Rigaku Geigerflex, D/Max γA)를 사용하여 X-ray 회절무늬를 얻고, 이 회절무늬를

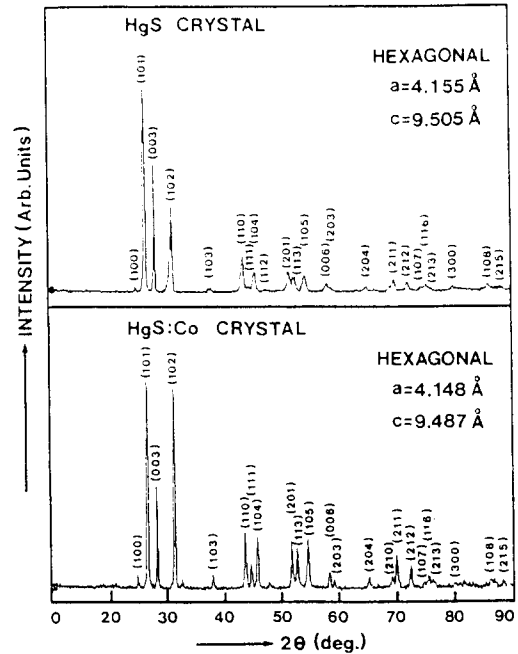


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of HgS and HgS:Co crystals powders.

해석하여 결정구조와 격자상수를 구하였으며, 광흡수 측정은 300~2600 nm 영역에서는 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3501)를 사용하여 광흡수 spectrum을 정밀하게 측정하고, 이 광흡수 spectrum으로부터 광학적 에너지 간격을 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HgS 및 HgS:Co 결정 및 박막의 결정구조

성장된 HgS 및 HgS:Co 결정의 결정구조를 분석하기 위하여 분말 X-ray 회절법으로 구한 X-ray 회절 무늬는 Fig. 1과 같으며, HgS 및 HgS:Co 박막의 X-ray 회절 무늬는 Fig. 2와 같다. Fig. 1에서 HgS 및 HgS:Co 결정의 경우는 육방정계구조의 (101), (103), (102), (110) (104), (201), 그리고 (105)면에서 뚜렷한 회절무늬 peak가 나타나고 있으나, Fig. 2의 HgS 및 HgS:Co 박막에서는 (101) 및 (102)면의 회절무늬의 peak만이 뚜렷이 나타났다. 이와 같은 현상은 slide glass 위에 성장된 비정질 박막이 후열처리 과정에서 미세결정 및 다결정 박막으로 변화되었음을 알 수 있다. Nelson-Riley의 보정식[13]을 사용하여 구한 HgS 및 HgS:Co 결정의 격자 상수는 각

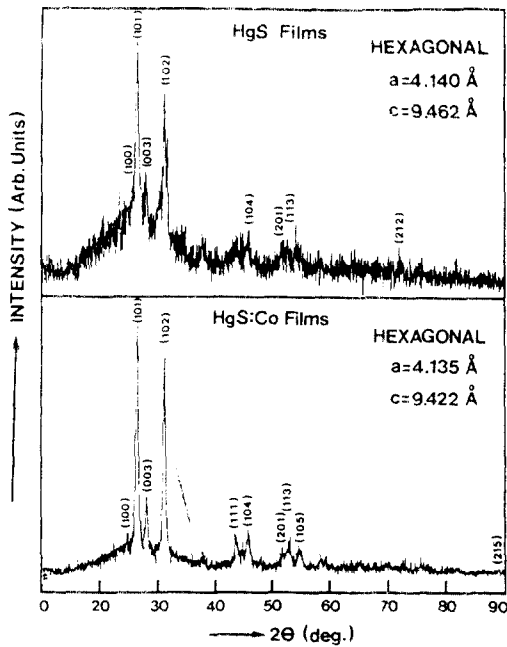


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of HgS and HgS:Co films on glass substrate.

각 $a = 4.155 \text{ \AA}$, $c = 9.505 \text{ \AA}$ 과 $a = 4.148 \text{ \AA}$, $c = 9.487 \text{ \AA}$ 이고, HgS 및 HgS:Co 박막의 격자상수는 각각 $a = 4.140 \text{ \AA}$, $c = 9.462 \text{ \AA}$ 과 $a = 4.135 \text{ \AA}$, $c = 9.422 \text{ \AA}$ 으로 주어졌다. 이들 격자상수는 HgS 결정의 격자상수 JCPDS(6-0256)에서의 $a = 4.149 \text{ \AA}$, $c = 9.495 \text{ \AA}$ 과 비교해 보면 타당한 값이며, ASTM 데이터 값과 관측된 d 값 및 상대적 강도의 비교치를 Table 1에 수록하였다. 측정된 결정과 박막 그리고 ASTM에서의 d 값이 차이가 있는 것은 측정상의 오차와 성장조건에 의한 화학양론적 조성이 약간씩 변화 되기 때문이라고 생각된다.

3.2. HgS 및 HgS:Co 결정과 박막의 광흡수 특성

UV-VIS-NIR Spectrophotometer를 사용하여 측정한 HgS 및 HgS:Co 결정의 기초흡수단 영역인 500~850 nm 영역에서 측정한 HgS 및 HgS:Co 결정의 광흡수 spectrum은 Fig. 3과 같고, HgS 및 HgS:Co 박막의 경우는 Fig. 4와 같다. Fig. 3에서 보면, 순수한 HgS 결정의 광흡수 spectrum은 610 nm 영역에서 급격한 광흡수의 증가가 일어나고 있으나, 불순물로 cobalt를 첨가하여

Table 1. Comparison of observed d values for HgS, HgS:Co crystal, HgS film and HgS:Co film with standard ASTM data value.

Standard ASTM data		HgS crystal		HgS:Co crystal		HgS thin film		HgS:Co thin film	
d value	Standard Plane	Observed d value	I/I_0	Observed d value	I/I_0	Observed d value	I/I_0	Observed d value	I/I_0
3.59	100	3.6015	2.53	3.6015	6.36	3.4505	46.35	3.5872	14.82
3.35	101	3.3859	100.00	3.3733	100.00	3.3484	100.00	3.3608	100.00
3.16	003	3.1730	62.47	3.1730	49.29	3.1841	55.31	3.1510	26.02
2.863	102	2.8734	41.58	2.8734	96.25	2.8644	80.36	2.8644	91.87
2.375	103	2.3781	2.53	2.3781	6.94	-	-	-	-
2.074	110	2.0833	12.78	2.0788	25.97	-	-	-	-
2.026	111	2.0343	2.03	2.0300	11.23	-	-	-	-
1.980	104	1.9919	7.81	1.9837	24.24	1.9775	25.90	1.9796	18.73
1.900	112	1.9164	1.36	1.9013	2.07	-	-	-	-
1.765	201	1.7731	8.10	1.7667	22.93	1.7667	16.21	1.7667	14.25
1.735	113	1.7447	5.96	1.7385	19.05	-	-	1.7370	14.43
1.679	105	1.6852	7.30	1.6823	23.35	-	-	-	-
1.583	006	1.5839	4.72	1.5839	7.66	-	-	-	-
1.562	203	1.5691	1.92	1.5643	2.65	-	-	-	-
1.433	204	1.4376	1.93	1.4336	4.90	-	-	-	-
1.358	210	-	-	1.3600	5.58	-	-	-	-
1.344	211	1.3463	5.55	1.3463	15.69	-	-	-	-
1.305	212	1.3105	2.90	1.3074	7.87	1.3043	10.83	-	-
1.269	107	1.2726	2.12	1.2711	2.79	-	-	-	-
1.258	116	1.2540	1.92	1.2596	5.33	-	-	-	-
1.248	213	1.2484	1.70	1.2470	3.68	-	-	-	-
1.1975	300	1.1996	1.76	1.1984	2.12	-	-	-	-
1.1271	108	1.1284	1.08	1.1274	3.84	-	-	-	-
1.1047	215	1.1069	0.41	1.1059	3.88	-	-	1.0990	2.49

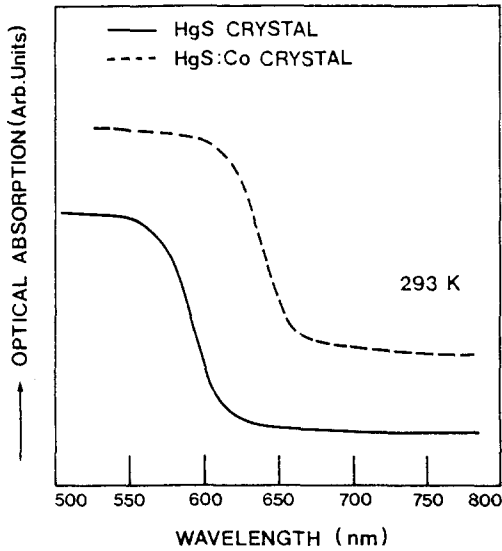


Fig. 3. Optical spectrum of HgS and HgS:Co crystals at 293 K.

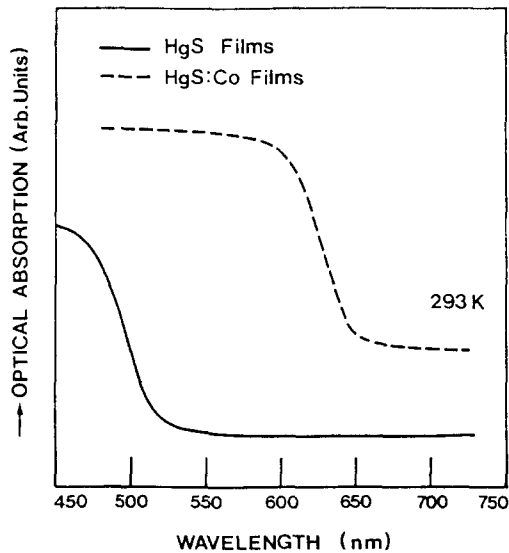


Fig. 4. Optical spectrum of HgS and HgS:Co films at 293 K.

성장시킨 HgS:Co 결정의 광흡수 spectrum의 기초흡수 단 영역은 장파장 영역으로 이동되었다. Fig. 4에서 보여준 바와 같이 순수한 HgS박막의 광흡수 spectrum이 508 nm 부근의 영역에서 광흡수 증가가 일어나고 있으

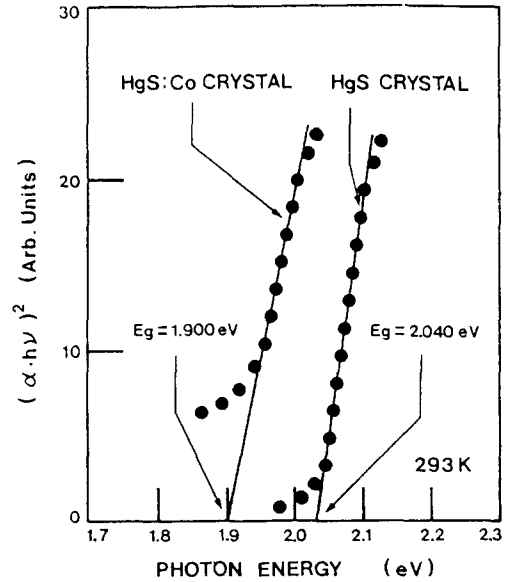


Fig. 5. Plot of $(\alpha \cdot hv)^2$ vs. the incident photon energy hv in HgS and HgS:Co crystals at 293 K.

며, cobalt를 첨가한 HgS:Co 박막에서도 기초흡수 단 영역은 장파장 영역으로 이동되었다.

3.3. HgS 및 HgS:Co 결정과 박막의 광학적 에너지 간격

HgS 및 HgS:Co결정의 에너지띠 구조는 직접전이형이기 때문에 광흡수 spectrum으로 부터 광흡수 계수(α)를 환산하고, 입사광의 에너지(hv)와의 관계를 구하면[14]

$$(\alpha \cdot hv)^2 \sim (hv - E_g) \tag{1}$$

이 된다. HgS 및 HgS:Co 결정에서 $(\alpha \cdot hv)^2$ 과 hv 와의 관계를 작도하면 Fig. 5와 같고, HgS 및 HgS:Co 박막에서 $(\alpha \cdot hv)^2$ 과 hv 와의 관계를 구하여 그리면 Fig. 6과 같다. Fig. 5에서 외삽법으로 $(\alpha \cdot hv)^2 = 0$ 인 점을 구하면 (1)식에 의해서 순수한 HgS 결정의 에너지 간격(E_g)은 293 K에서 2.040 eV이며, cobalt가 첨가된 HgS:Co 결정의 에너지 간격은 1.900 eV로 주어진다. 순수한 HgS 결정과 이 결정에 cobalt를 첨가한 HgS:Co 결정의 에너지 간격은 Choe[12] 등이 HgS와 HgS:Co 결정에서 구한 2.030 eV, 1.870 eV와 비교해 보면 잘 일치한 값이다. 같은 방법으로 293 K에서 구한 순수한 HgS 박막의 에너지 간격(E_g)은 2.440 eV이고, cobalt를 첨가한 HgS:

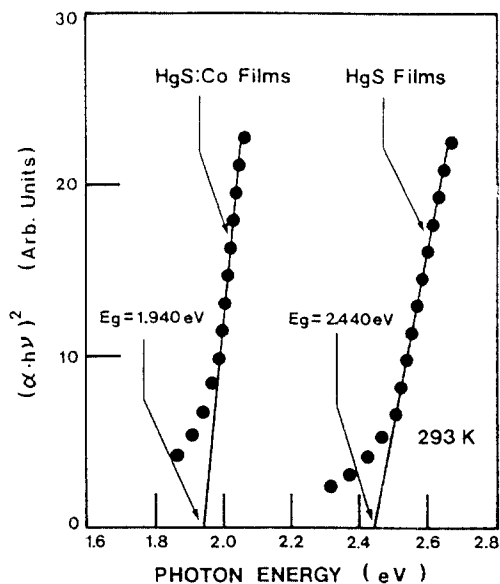


Fig. 6. Plot $(\alpha \cdot hv)^2$ vs. the incident photon energy hv in HgS and HgS:Co films at 293 K.

Co박막의 에너지 간격(E_g)은 1.940 eV로 각각 주어진다. 순수한 HgS 박막의 에너지 간격은 Gandave등이[11] 용액성장법으로 성장시킨 HgS 박막의 광학적 에너지 간격 2.450 eV와 비교해 보면 타당한 값이다. HgS 박막의 에너지 간격이 결정의 에너지 간격보다 더 크게 나타나게 된 원인은 박막의 두께가 결정의 두께보다 얇으므로 박막의 광흡수율이 결정의 광흡수율 보다 작고, HgS 결정을 성장시킬 때 수온과 유황을 진공 봉입한 ampoule의 온도를 650°C로 유지하였으므로 이 온도에서 끓는점이 낮은 유황은 증기상태에서 수온과 반응하여 유황이 부족한 상태로 HgS결정이 성장되었기 때문이다. 또한 용액성장법으로 HgS박막을 성장시킬때는 HgCl₂와 Na₂S₂O₃ 수용액이 50°C의 낮은 온도에서 Hg²⁺이온과 Cl²⁻이온이 결합하여 화학양론적 조성을 만족하는 HgS 박막이 성장되었기 때문으로 설명할 수 있다.

다른 II-VI족 화합물에 불순물로 cobalt를 첨가한 경우 광학적 에너지 간격이 감소되는 현상과 같이 순수한 HgS 결정 및 박막에 불순물로 cobalt를 첨가하여 성장시킨 HgS:Co 결정 및 박막에서도 0.140~0.50 eV 정도의 광학적 에너지 간격이 감소하였다. 이와 같이 광학적 에너지 간격이 감소되는 현상은 II족 원소를 포함한 이 화합물에 cobalt를 첨가할 때 첨가된 cobalt가 II족 원소자리에 Co²⁺ion으로 대체하여 위치함으로써 cobalt를 포함한 새로운 물

질이 형성되고 이 형성된 물질과 모체 물질사이에 고체용체를 형성하기 때문에 에너지 간격이 감소한다는 A. Zunger[15]등이 제안한 결과와 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

서냉법과 용액성장법으로 HgS 및 HgS:Co 결정과 박막을 성장시키고 결정구조와 광흡수측정으로부터 광학적 에너지 간격을 구하였다. 성장된 결정 및 박막은 육방정계 구조이고, 격자상수는 HgS 및 HgS:Co결정의 경우 $a_0 = 4.155 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.505 \text{ \AA}$ 와 $a_0 = 4.148 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.487 \text{ \AA}$ 이고, 또한, HgS 및 HgS박막에의 경우는 $a_0 = 4.140 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.462 \text{ \AA}$ 와 $a_0 = 4.135 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.422 \text{ \AA}$ 으로 각각 주어졌다. 성장된 결정 및 박막은 직접전이형 에너지 띠 구조를 갖고 있으며, 298 K에서 측정한 HgS 및 HgS:Co 결정의 에너지 간격은 2.040 eV, 1.900 eV 이고, HgS 및 HgS:Co 박막의 에너지 간격은 2.440 eV 1.940 eV로 각각 주어졌다.

참고문헌

1. F.W. Dickson and G. Tunell, Amer. Mineralogist, **44**, 471(1959).
2. O. Madelung et al., In semiconductors (Landolt-Börnstein, New York, 1983), Vol. 17, p.231.
3. T. Nakada, J. Appl. Phys., **48**, 3405(1977).
4. T. Nakada and A. Kunioka, Japan J. Appl. Phys., **13**, 1297(1974).
5. T. Nakada and A. Kunioka, Japan J. Appl. Phys., **10**, 518(1971).
6. T. Ohmiya, Japan, J. Appl. Phys., **12**, 1958(1973).
7. 竹井國雄, 富永陸男, 工業化學雜誌, **71**, 193(1968).
8. 中田時夫, 國岡昭夫, 電氣學會論文誌A, **102**, 167(1983).
9. E. Doni, L. Resca, S.Rodriguez, and W.M. Becker, Phys. Rev. **B20**, 1663(1979).
10. R. Zalen and M. Slade, Solid Stat. Commun., **8**, 1291(1970).
11. K.M. Gandave, P.P. Kumbhar and C.D. Lockande, Indian J. Pure & Appl. Phys., **30**, 299(1992).
12. S.H. Choe, K.S. Yu, J.E. Kim, H.Y. Park, and W.H. Kim, J. Mater. Resear., **6**, 2677(1991).
13. J.B. Nelson and D.P. Riley, Proc. Phys. Soc(London) **57**, 160(1945).
14. J.T. Pankove, "Optical processes in semiconductors," (Dover, New York, 1971), p.36.
15. A. Zunger, private communication (9th ICTMC, Yokohama, Japan, 1993).